

**PRODUCTION OF MODIFIED FLUORORESIN**

Patent Number: JP2000186162  
Publication date: 2000-07-04  
Inventor(s): KUSANO HIROO; YAMAMOTO YASUAKI; YAGYU HIDEKI  
Applicant(s): HITACHI CABLE LTD  
Requested Patent: ☐ JP2000186162  
Application Number: JP19980365291 19981222  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J7/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a new modified fluoro-resin comprising continually maintaining the temperature of the corresponding fluoro-resin within the optimum crosslinking temperature range so as to enable continuous irradiation and crosslinking treatment operation.  
**SOLUTION:** This method for producing a modified fluoro-resin comprises the following process: a sheet-like fluoro-resin is heated to a specified temperature in a low-oxygen atmosphere and, while moving the resin, it is irradiated with ionizing radiation from above to effect crosslinking and thus modifying the resin, wherein the dose of the ionizing radiation is regulated so that the crosslinking temperature for the fluoro-resin comes within the range of the melting point  $\pm 20$  deg.C; thereby the temperature of the fluoro-resin can be continually maintained within the optimum crosslinking temperature range, thus enabling continuous irradiation and crosslinking treatment operation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186162

(P2000-186162A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 J 7/00

識別記号

3 0 5

CEW

F I

C 0 8 J 7/00

テマコード\*(参考)

3 0 5

CEW

4 F 0 7 3

// C 0 8 L 27:12

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-365291

(22) 出願日 平成10年12月22日(1998. 12. 22)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 草野 広男

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(72) 発明者 山本 康彰

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(74) 代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

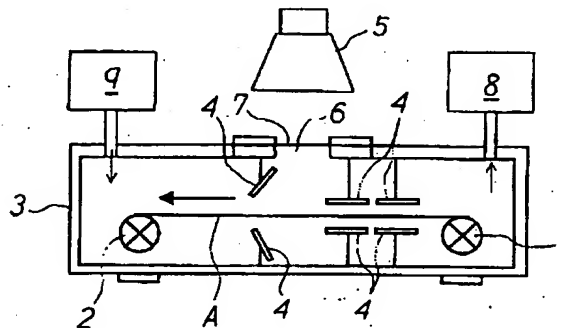
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質フッ素樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素樹脂の温度を常に最適な架橋温度範囲内に維持して連続照射・架橋処理を可能とした新規な改質フッ素樹脂の製造方法の提供。

【解決手段】 シート状のフッ素樹脂を低酸素雰囲気中で所定の温度に加熱してこれを移動させながらその上方から電離性放射線を照射して架橋して改質する改質フッ素樹脂製造方法において、上記電離性放射線の線量を、上記フッ素樹脂の架橋時の温度がその融点温度の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように調節する。これによってフッ素樹脂の温度を常に最適な架橋温度範囲内に維持されるため、連続照射・架橋処理が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状のフッ素樹脂を低酸素雰囲気中で所定の温度に加熱してこれを移動させながらその上方から電離性放射線を照射して架橋して改質する改質フッ素樹脂製造方法において、上記電離性放射線の線量を、上記フッ素樹脂の架橋時の温度がその融点温度の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように調節することを特徴とする改質フッ素樹脂の製造方法。

【請求項2】 シート状のフッ素樹脂を低酸素雰囲気中で所定の温度に加熱してこれを移動させながらその上方から電離性放射線を照射して架橋して改質する改質フッ素樹脂製造方法において、上記シート状フッ素樹脂の厚さ(mm)と、上記フッ素樹脂を透過できる電圧での上記電離性放射線の線量率( $\text{kGy/s}$ )との関係が、上記シート状フッ素樹脂の厚さ(mm)/線量率( $\text{kGy/s}$ ) $>1$ となるようにしたことを特徴とする改質フッ素樹脂の製造方法。

【請求項3】 上記低酸素雰囲気中の酸素濃度を100torr以下に維持するようにしたことを特徴とする請求項1又は2に記載の改質フッ素樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に耐摩耗性、耐クリープ性、耐放射線性等の諸特性に優れた架橋フッ素樹脂成形品を得ることができる改質フッ素樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、広範な用途を有するフッ素樹脂は、ポリエチレン樹脂等のように架橋させることによって各種特性を向上させることが技術的に困難とされていたが、最近、フッ素樹脂を効果的且つ容易に架橋処理して改質する方法が提案されている。

【0003】この改質フッ素樹脂の製造方法は、未架橋のフッ素樹脂を低酸素雰囲気中でその融点より若干高い温度に保った状態で所定量の放射線を照射して架橋処理を行って改質するようにしたものであり、耐摩耗性、耐クリープ性、耐放射線性等の諸特性に優れた改質フッ素樹脂材料及びその成形品を容易に得ることを可能としたものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような改質フッ素樹脂の製造方法にあっては、架橋処理すべく放射線を照射した際に、その放射線の一部がフッ素樹脂内で熱エネルギーに変化するため、フッ素樹脂自体の温度が最適な架橋温度範囲を超えてしまい、良好な架橋処理を行うことができなくなってしまう。

【0005】そのため、従来では、このフッ素樹脂の温度が、最適な架橋温度範囲、すなわちその融点 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ を超えた場合には、その照射を一時休止してフッ素樹脂の温度が自然冷却により下がるのを待ってから再び照射

を繰り返すといった間欠的な照射を行わなければならないため、連続的な照射を行うことができず生産性が低いといった問題点がある。

【0006】そこで、本発明はこのような課題を有効に解決するために案出されたものであり、その目的は、放射線架橋時におけるフッ素樹脂の温度が常に最適な架橋温度範囲内になるようにして連続照射・架橋処理を可能とした新規な改質フッ素樹脂の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、シート状のフッ素樹脂を低酸素雰囲気中で所定の温度に加熱してこれを移動させながらその上方から電離性放射線を照射して架橋して改質する改質フッ素樹脂製造方法において、上記電離性放射線の線量を、上記フッ素樹脂の架橋時の温度がその融点温度の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように調節するようにしたものであり、具体的には、上記シート状フッ素樹脂の厚さ(mm)と、上記フッ素樹脂を透過できる電圧での上記電離性放射線の線量率( $\text{kGy/s}$ )との関係が、上記シート状フッ素樹脂の厚さ(mm)/線量率( $\text{kGy/s}$ ) $>1$ となるようにそれぞれを設定したものである。

【0008】これによって、フッ素樹脂に照射された放射線の一部が熱エネルギーに変化しても、フッ素樹脂自体の温度が最適な架橋温度範囲、すなわちフッ素樹脂の融点の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲を外れることがなくなるため、従来のような間欠的な照射を行う必要がなくなり、連続的・且つ効率的な放射線照射による架橋処理を行うことができる。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施する好適一形態を添付図面を参照しながら説明する。

【0010】図1は、本発明方法を実現する改質フッ素樹脂製造装置（以下、製造装置と略す。）の実施の一形態を示す概略図である。

【0011】図中Aは、厚さが均一なシート状のフッ素樹脂であり、繰出しドラム1側から水平に繰り出された後、一定の間隔を置いてこの繰出しドラム1と平行に位置する巻取りドラム2側へ連続的に巻き取られるようになっている。

【0012】また、このシート状のフッ素樹脂Aは、繰出しドラム1及び巻取りドラム2と共に密閉容器3内に収容されており、その上下に位置する複数の赤外線ヒータ4、4…によって所定の温度に加熱されるようになっている。

【0013】また、この密閉容器3の直上部には電離性放射線、例えば工業的に比較的容易に得ることができる電子線を発生する電子線加速器を備えた放射線照射手段5が設けられており、密閉容器3の天井部に形成された照射窓6を介してその内部のフッ素樹脂Aの上面に電離

性放射線が照射されるようになっている。尚、この照射窓6には電離性放射線を容易に通過させると共に、密閉容器3内の気密性を保持するために、例えば厚さ10～200 $\mu$ m程度のチタン箔7が張り渡されている。

【0014】さらに、図示するように、この密閉容器3には内部の空気を脱気する真空引き手段8と、内部に窒素ガスや不活性ガス等の低酸素ガスを供給する低酸素ガス供給手段9とが設けられており、真空引き手段8によって密閉容器3には内部の空気（酸素）を除去すると共に、低酸素ガス供給手段9からの低酸素ガスで置換して内部雰囲気中の酸素濃度を、架橋処理に分解等の不都合を起さない、100 torr以下の低酸素濃度にするようになっている。

【0015】次に、以上のような構成をした製造装置を用いて本発明方法の一例を説明する。

【0016】図示するように、繰出しドラム1から巻取りドラム2方向へ水平に巻き取られる（搬送される）シート状のフッ素樹脂Aは、その上流側で複数の赤外線ヒータ4、4によって予め所定の温度、すなわち、このシート状のフッ素樹脂Aの最低架橋温度の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように予熱された後、照射窓6の直下に達したときに、この照射窓6のチタン箔7を通過してくる電離性放射線の照射（0.1 kGy～10 MGy）を受けることによって放射線架橋処理が行われることになる。

【0017】この時、上述したように、照射される放射線の線量が多すぎると、その一部が熱エネルギーに変化してフッ素樹脂Aの温度が上昇し、最適架橋温度であるその融点の $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲を超えてしまい、従来のように照射及び搬送を一時休止し、最適温度内に降温するのを待ってから再び照射を開始するといった間欠的な照射作業が必要となり、また、反対にこの照射される放射線の線量が少なすぎるとフッ素樹脂Aからの放熱により、最適架橋温度の範囲を下回ってしまい、良好な架橋を行うことが困難となる。

【0018】そこで、本発明はこのフッ素樹脂Aの温度が常に最適架橋温度内に収まるように上記シート状フッ素樹脂の厚さ（mm）と、上記フッ素樹脂を透過できる電圧での上記電離性放射線の線量率（kGy/s）との関係が、上記シート状フッ素樹脂の厚さ（mm）/線量率（kGy/s）>1となるようにそれぞれを設定したものである。

【0019】具体的には、発熱量は電離性放射線の線量率に比例し、放熱量は板厚に反比例することから、発熱量が放熱量を上回る場合には、電離性放射線の線量率を下げたり、板厚を薄くすることで発熱量の上昇を防止することができ、反対に、放熱量が発熱量を上回る場合には、電離性放射線の線量率を増大させたり、板厚を厚くすることで放熱量の増大を防止することができる。

【0020】ここで、この電離性放射線の線量率を増減させるためには、電離性放射線の線量（kGy）とフッ

素樹脂Aの搬送速度（s）を調節することで達成することができる。また、電離性放射線の線量の調節は照射電流と加速電圧を調節することで容易に達成することができる。

【0021】この結果、フッ素樹脂Aに対する架橋処理時の放熱量と発熱量のバランスがとれてフッ素樹脂Aの温度が常に最適架橋温度内に収まるようになるため、従来のような間欠的な照射方法を採用することなく、良好な連続照射を行うことが可能となる。

【0022】尚、本発明に用いることができるシート状フッ素樹脂Aとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロエチレン系共重合体（PTFE）、テトラフルオロエチレンパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体（PFA）あるいはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体（FEP）等を用いることができる。また、上記PTFEの中には、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、（パーフルオロアルキル）エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を0.2%モル以下含有するものも含まれる。また、共重合体形式のフッ素樹脂の場合、その分子構造の中に少量の第三成分を含むものでも良い。

【0023】また、本発明方法を実現するためには、図2及び図3に示すような構成をした製造装置を用いることもできる。

【0024】先ず、図2に示す製造装置は、シート状のフッ素樹脂Aを搬送するベルトコンベア10内にヒータ4、4…を備え、このベルトコンベア10の上方に遮蔽壁11を備えると共にこの遮蔽壁11内に低酸素ガスを供給する低酸素ガス供給管12を備えたものであり、図1に示す製造装置を簡略化したものである。

【0025】すなわち、この製造装置は、シート状のフッ素樹脂Aをベルトコンベア10上流側（図中右側）に設けられた案内ローラ13によってベルトコンベア10上に案内し、これを水平に下流側へ搬送する際に、ヒータ4、4…によって所定の温度に加熱しつつ、遮蔽壁11の上部に設けられた放射線照射手段5から照射される電離性放射線を遮蔽壁11の略中央部に形成された遮蔽窓6からシート状のフッ素樹脂Aに照射して、架橋処理するようにしたものである。

【0026】そして、この架橋処理と同時に低酸素ガス供給管12から分離する複数の分離管14、14…によって低酸素ガスをシート状のフッ素樹脂Aの表面に吹き付けることで、フッ素樹脂Aの表面を低酸素雰囲気としたものである。

【0027】従って、本発明装置を用いれば、上述したような密閉容器3や真空引き手段8が不要となって装置が簡略化と大型化が容易に達成できると同時に、フッ素樹脂A雰囲気を低酸素状態にするための真空引き作業や

低酸素ガス置換作業が不要となって生産性も向上する。この時、ベルトコンベア10の両端左右側に、さらに図示しない仕切壁等を設けておけば、ベルトコンベア10上を流れるシート状のフッ素樹脂Aの両端からの低酸素ガスの流出量が減少するため、低酸素ガスの供給量をより少なくすることも可能である。

【0028】一方、図3に示す製造装置は、図2に示す製造装置のベルトコンベア10に、さらにトレー15を複数備えたものであり、各トレー15、15…に、それぞれブロック状に分割されたフッ素樹脂Aを載せて搬送することで、ブロック状に分割されたフッ素樹脂Aであってもそれぞれ良好に架橋処理するようにしたものである。

【0029】すなわち、ブロック状に分割されたフッ素樹脂Aを架橋処理する場合、そのまま図2に示すような製造装置を用いて架橋処理することも可能であるが、図3に示すように、ベルトコンベア10上に複数のトレー15、15…を備え、この各トレー15、15…にブロック状に分割された各フッ素樹脂Aをそれぞれ載せながら架橋処理することで、低酸素ガスの流出量がさらに減少するため、低酸素ガスの供給量を減少することができる上に、供給された低酸素ガスが各トレー15、15…に溜まってフッ素樹脂Aの雰囲気が確実に低酸素雰囲気となるため、さらに良好な架橋処理を行うことが可能となる。

【0030】さらに、図示するように、各トレー15、15…間に、のれん状の揺動壁16、16…を備えれば、さらに、低酸素ガスの流出量を減少することが可能となり、酸素濃度100torr以下を確実に維持することができる。

【0031】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、常に最適な架橋温度範囲内で中断無く放射線を連続照射することができるため、連続してフッ素樹脂の架橋処理を行うことができる。この結果、従来のような間欠的な放射線照射による架橋処理に比べて大幅に生産性が向上すると共に、製造コストも低減することができる等といった優れた効果を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法及び本発明方法に用いる改質フッ素樹脂製造装置の実施の一形態を示す概略図である。

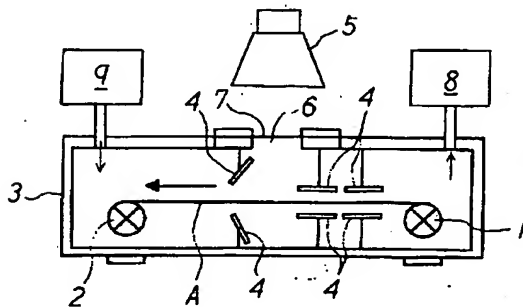
【図2】本発明方法及び本発明方法に用いる改質フッ素樹脂製造装置の他の実施の一形態を示す概略図である。

【図3】本発明方法及び本発明方法に用いる改質フッ素樹脂製造装置の他の実施の一形態を示す概略図である。

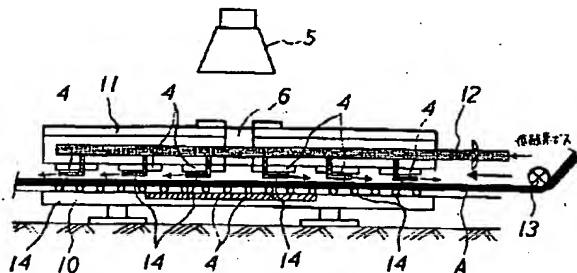
【符号の説明】

- 1 繰出しドラム
- 2 巻取りドラム
- 3 密閉容器
- 4 ヒータ
- 5 放射線照射手段
- 6 照射窓
- 7 チタン箔
- 8 真空引き手段
- 9 低酸素ガス供給手段
- 12 低酸素ガス供給管
- 13 案内ローラ
- 14 分岐管
- 15 トレー
- 16 揺動壁
- A フッ素樹脂

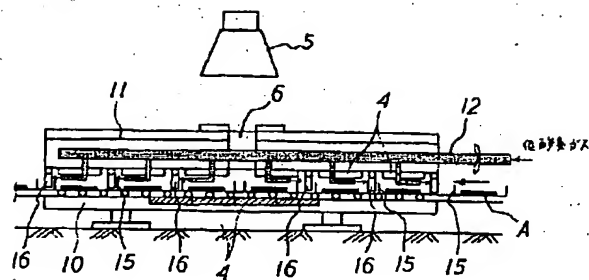
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 柳生 秀樹  
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立  
電線株式会社パワーシステム研究所内

Fターム(参考) 4F073 AA05 AA07 AA14 BA15 BB01  
CA41 CA62 HA04 HA05 HA10  
HA11